

HIGHLY HEAT-RESISTANT CROSSLINKED MOLDED PRODUCT OF NONCRYSTALLINE POLYAMIDE AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP11315156 (A)

Publication date: 1999-11-16

Inventor(s): ARAI ICHIRO; NAITO SHINKICHI *

Applicant(s): SHINKO CHEM *

Classification:

- international: **C08J3/24; C08G69/48; C08J3/28; C08J7/00; C08J3/24; C08G69/00; C08J3/28; C08J7/00;** (IPC1-7); C08J3/24; C08J3/28; C08J7/00; C08G69/48; C08J7/00; C08L77/00

- European:

Application number: JP19980124974 19980507

Priority number(s): JP19980124974 19980507

Abstract of JP 11315156 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a noncrystalline polyamide molded product having excellent heat resistance for a long period of time by irradiating a molded product comprising an uncrosslinked noncrystalline polyamide and a crosslinking agent with radiation. **SOLUTION:** This molded product is obtained by irradiating, with radiation, a molded product comprising (A) an uncrosslinked noncrystalline polyamide, (B) a crosslinking agent (e.g. triallyl isocyanurate) and, as necessary, (C) e.g. glass fiber, other inorganic fiber, an inorganic powder, a coloring agent, an antioxidant and a plasticizer. Preferably, the component A has a heat of crystal fusion [differential scanning calorimeter(DSC)] of <1 cal/g. Preferably, the component B is compounded at about 1-5 pt(s) wt. per 100 pts.wt. of the component A. The radiation includes electron beams and γ -rays each capable of producing a free radical from the component A. The irradiation dose is preferably 25-300 kGy, more preferably, 50-200 kGy, furthermore preferably, 100-200 kGy.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-315156

(43)公開日 平成11年(1999)11月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 J 7/00	3 0 5	C 0 8 J 7/00	3 0 5
	C F G		C F G
C 0 8 G 69/48		C 0 8 G 69/48	
// C 0 8 J 3/24	C F G	C 0 8 J 3/24	C F G Z
3/28	C F G	3/28	C F G
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平10-124974

(22)出願日 平成10年(1998)5月7日

(71)出願人 000190068

伸晃化学株式会社

石川県金沢市藤江南2丁目4番地

(72)発明者 荒井 一郎

石川県金沢市寺中町ハ8番地

(72)発明者 内藤 新吉

大阪府大阪市東淀川区東中島1丁目18番5

号 伸晃化学株式会社大阪営業所内

(74)代理人 弁理士 小谷 悦司 (外2名)

(54)【発明の名称】 非晶性ポリアミドの耐熱性に優れた架橋成形品及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 長時間に亘って優れた耐熱性を発揮するポリアミド成形品及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 未架橋の非晶性ポリアミド及び架橋剤を含有してなる成形品に、放射線を照射する工程を含むことを特徴とし、放射線照射量は、25～300kGyであることが好ましい。本発明の架橋成形品は、未架橋成形品の相対粘度の1.15倍以上の相対粘度を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 未架橋の非晶性ポリアミド及び架橋剤を含有してなる成形品に、放射線を照射する工程を含むことを特徴とする非晶性ポリアミド成形品の製造方法。

【請求項2】 前記放射線照射量は、25～300kGyである請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 非晶性ポリアミドの架橋成形品であって、非晶性ポリアミドの未架橋成形品の相対粘度の1.15倍以上の相対粘度を有することを特徴とする非晶性ポリアミドの耐熱性に優れた架橋成形品。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、非晶性ポリアミド樹脂が本来有する良好な成形加工性を損なうことなく、耐熱性、耐燃性等の諸物性を向上させたポリアミド成形品を製造する方法及び当該方法により得られる非晶性ポリアミドの耐熱性に優れた架橋成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ナイロン6、ナイロン12といったポリアミド樹脂は、優れた機械特性等を有し、また成形性にも優れていることから、エンジニアリングプラスチック（以下「エンプラ」と略記）として種々の用途に使用されている。

【0003】しかし、上記ポリアミド樹脂自体は汎用エンプラの域を脱し得るものではなく、特殊な用途、例えば高温下で連続使用されるようなコイルボビン、ヒューズボックス、ハウジング類、ファン等の耐熱性を要する成形品用材料として適しているとは言えず、何らかの改質が必要とされる。

【0004】改質手段の第1としては、ガラス繊維等の強化材による複合化技術が知られているが、強度の一層の向上を狙って繊維強化材の含有量を上げていくと、成形性が次第に低下し、薄型部品や複雑な形状を有する製品の成形には適用しにくいという問題がある。

【0005】改質手段の第2としては、ポリアミド成形品の耐熱性を上げるという観点から、ポリアミド樹脂（ナイロン12）に架橋助剤を配合してなる樹脂組成物よりなる成形加工品に、放射線を照射して架橋（以後、「後架橋」と言うことがある）することにより、耐熱性を向上させる方法が提案されている（特開昭59-12935号公報）。当該方法によれば、350℃の半田浴に5秒間耐えることが報告されているが、長時間耐熱性という点では不十分であり、連続して高温下で使用するような条件下でも変形を生じないようなポリアミド樹脂成形品を供給し得る技術の確立が望まれる。

【0006】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、長時間に亘って優れた耐熱性を発揮するポリアミド成形品及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記した後架橋技術の改良を当面の課題として研究を行い、後架橋効果が顕著に表れる手法を模索した。その結果、結晶性ポリアミド樹脂組成物と非晶性ポリアミド樹脂組成物とでは、添加した架橋剤の分散度合が成形加工後の段階では異なること、結晶性ポリアミド樹脂組成物を架橋してなる成形品では、加熱下でまず結晶部分が融解して変形の原因となっていること等を見出し、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明の非晶性ポリアミド成形品の製造方法は、未架橋の非晶性ポリアミド及び架橋剤を含有してなる成形品に、放射線を照射する工程を含むことを特徴とする。前記放射線照射量は、25～300kGyであることが好ましい。

【0009】そして、非晶性ポリアミドから得られる耐熱性に優れた本発明の架橋成形品は、未架橋成形品の相対粘度の1.15倍以上の相対粘度を有することを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】まず、本発明の耐熱性に優れた非晶性ポリアミド成形品の製造方法に用いられる成形品材料、すなわち未架橋の非晶性ポリアミド及び架橋剤を含有する樹脂組成物について説明する。

【0011】本発明に用いられるポリアミド樹脂は、非晶性のものに限定される。それは、結晶性ポリアミドでは、添加した架橋剤が熔融時に均一な分散状態にあっても冷却により結晶化部分より分離してしまい、放射線を照射しても結晶化部分は架橋されていない熱可塑性樹脂部分と同様の構造を有し、耐熱性が不十分となるのである。

【0012】本発明に用いられる非晶性ポリアミドとは、一般に透明ナイロンと言われるもので、ナイロン6やナイロン66等の直鎖脂肪族ナイロンと異なり、ポリマーの結晶化がほとんど起こらないか、或いは結晶化速度が非常に小さい一群のポリアミド樹脂をいう。具体的には、示差走査熱量計（DSC）で測定した結晶融解熱量が1cal/g未満のものをいう。ここで、本発明にいうポリアミド樹脂は、アミド結合を有するポリマーであればよく、カルボン酸類とアミン類との脱水縮合反応から得られるポリアミドの他、カルボン酸類とイソシアネートとの反応から得られるアミド結合を有するポリマーやアシルウレアも含まれる。

【0013】このような非晶性ポリアミドは、結晶化を阻害するような構造、すなわち分岐構造を有する脂肪族若しくは脂環族、又は環構造の非対照位置に官能基を有するモノマー成分を用いて重合するか、あるいはそのようなモノマー成分を組み合わせることで共重合することにより合成することができる。この様な非晶性ナイロンを与え得るモノマーの具体例としては、イソフタル酸等のカルボン酸類；トリメチルー1,6-ヘキサメチレンジアミ

ン（これは2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミンと2, 4, 4'-トリメチルヘキサメチレンジアミンの1:1混合物である）、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシレンメタン（これはビス-（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンと等価）、4, 4'-ジアミノ-ジシクロヘキシレンプロパン（これはビス-p-（アミノシクロヘキシル）プロパンと等価）、イソホロンジアミン等のアミン類；トリレンジイソシアネート等のイソシアネート類などが挙げられる。

【0014】非晶性ポリアミドの具体例としては、ヘルス社の「Vestamid X 4308」（モノマー成分はイソフタル酸、イソホロンジアミン、ラウロラクタム）、バイヤー社の「Durethan T40」（モノマー成分はアジピン酸、イソフタル酸、1, 6-ヘキサメチレンジアミン）、BASF社の「Ultramid KR 4601」（モノマー成分はアジピン酸、イソフタル酸、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-ジシクロヘキシレンメタン）、デュポン社の「Zytel 330」（モノマー成分はアジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-ジシクロヘキシレンメタン）、ユニチカの「CX100 4, 1005」（モノマー成分はアジピン酸、イソフタル酸、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-ジシクロヘキシレンメタン）、フィリップス・ペトロリウム社の「PACP9/6」（モノマー成分はアジピン酸、アゼライン酸、4, 4'-ジアミノ-ジシクロヘキシレンプロパン）、ダウケミカル社の「Isonamid PA7030」（モノマー成分はアジピン酸、アゼライン酸、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート）等が挙げられる。

【0015】本発明に用いられる架橋剤としては、従来よりよく知られている多官能性モノマーを用いることができる。具体的には、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のジ（メタ）アクリレート系；トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等のトリ（メタ）アクリレート系；トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルシアヌレート、ジアリルイソシアヌレートなどが挙げられる。これらのうち、混練成形の際に熱分解しない化合物を、非晶性ポリアミドの種類に応じて適宜選択して用いればよい。

【0016】このような架橋剤の添加量は、非晶性ポリアミド100重量部に対して1～5重量部程度であることが好ましい。1重量部未満では、耐熱性向上のための架橋が不十分となるからである。一方、5重量部超添加しても耐熱性の向上効果が飽和するからである。

【0017】本発明の方法を適用できる成形品材料となる樹脂組成物には、上記非晶性ポリアミド樹脂、架橋剤

の他に、必要に応じて、ガラス繊維又は他の無機質繊維や無機質粉末、着色剤、酸化防止剤、可塑剤、難燃剤等の充填剤を適宜含有してもよい。

【0018】本発明の製造方法に用いられる成形品は、以上のような成分を所定量添加し、均一に混合してなる樹脂組成物を成形したものである。成形用樹脂組成物の調製及び成形は、熱可塑性樹脂組成物で一般に用いられる方法を適用できる。

【0019】具体的には、^① 上記組成を有する樹脂組成物からなるペレットを先ず製造し、このペレットを用いて成形する方法、^② 充填剤を混合していない樹脂ペレットを先ず製造し、樹脂ペレット及び架橋剤、その他の充填剤を混練押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサーなどを用いて均一に混合しつつ、射出成形機、押し出し成形機等を用いて適宜成形する方法、^③ 架橋剤を高濃度に配合してなる樹脂組成物のペレットを先ず製造し、このペレットの溶融成形時に、所定割合となるように非晶性ポリアミドを添加混合して成形する方法が挙げられる。これらのうち、架橋剤のより高い均一分散性を達成する点からは、予め架橋剤を混合した非晶性ポリアミド樹脂のペレットを用いて成形することが好ましい。

【0020】尚、成形の時点では架橋させていないので、未架橋ポリアミドの成形と同様に考えることができる。すなわち、熱可塑性樹脂の一般的製法を採用することができ、成形時の流動性も良好であるから、射出成形によるコイルボビン類、ハウジング類、ファン類や、押し出し成形によるシート、フィルム、繊維類等の大型成形加工品、複雑な形状を有する成形品、又は薄肉成形加工品を得ることができる。

【0021】成形により得られた未架橋成形品に放射線を照射すると、本発明の耐熱性に優れた成形品（以下、放射線照射後の成形品を「架橋成形品」といい、放射線照射前の成形品又は架橋剤を含有していない成形品を「未架橋成形品」と称して区別する）が得られる。

【0022】本発明にいう放射線は、非晶性ポリアミド樹脂からラジカルを生じさせることができるもので、加速器により電子を加速して得られる電子線、放射性同位体材料から放射される γ 線などが挙げられる。高エネルギーの電子線、 γ 線等の高エネルギー線は、成形品内部にまで透過して、内部のポリマーにまでラジカルを発生させることができる。放射線照射量が高い程、ラジカルを多く発生させることができるので、架橋密度を高くすることができると考えられる。一方、放射線照射量が高くなりすぎると、ポリアミドの分解が始まる。従って、照射線量は、25～300kGy、好ましくは50～200kGy、特に好ましくは100～200kGyである。尚、工業的には電子線が好ましく用いられる。 γ 線は線密度が低いために、上記範囲のエネルギーを得るまで照射線しようとする照射時間が長くなり、また安全面からも種々の対策が必要となるからである。

【0023】放射線の照射の時期は特に限定せず、未架橋成形品の成形直後であってもよいし、未架橋成形品を冷却した後であってもよい。従って、未架橋成形品を所定数製造した後、まとめて、放射線照射を行って架橋成形品を製造することもできる。

【0024】このように電子線等の放射線の照射によりポリマーからラジカルが発生し、架橋剤と反応して架橋構造が形成される。ここで、架橋剤が樹脂中に均一分散している程、成形品の細部にまでわたって架橋構造が形成されることとなる。この点、非晶性ポリアミドの未架橋成形品では、上述のように架橋剤が良好に均一分散されているので、放射線照射後に得られる架橋成形品の架橋密度も均一で且つ高いものとなる。一方、結晶性ポリアミドの場合、融点以上の温度で架橋剤を均一に混合しても、未架橋成形品の冷却段階で、結晶化に際して架橋剤を結晶構造から追い出してしまうと考えられる。成形直後に放射線を照射することにより結晶構造からの架橋剤の追い出しを少なくすることも考えられるが、このような方法は射出成形のように硬化してから成形品を取り出す様な成形方法には適用できない。

【0025】従って、本発明の方法により得られる非晶性ポリアミドの架橋成形品は、成形方法の種類に拘わらず架橋剤が均一に分散された未架橋成形品に放射線を照射することになるから、架橋剤の良好な均一分散に基づいて、結晶性ポリアミドの架橋成形品よりも架橋密度が均一で且つ高い成形品、ひいては耐熱性、耐燃性等の諸物性が優れた架橋成形品となっている。

【0026】具体的には、本発明の非晶性ポリアミドの架橋成形品は、未架橋成形品に比べて、相対粘度で1.15倍以上増大している。

【0027】

【実施例】〔耐熱性成形品の製造〕

実施例1：非晶性ポリアミドとして、三井・デュボンケ

ミカル社の「シーラーPA」（ガラス点移転：125℃）を用いた。架橋剤としてはトリアリルイソシアヌレートを用いた。230～260℃に設定した型締め力130tの射出成形機に、シーラーPAのペレット及び架橋剤を添加混合して120mm×12mm×4mmの試験片（未架橋成形品）を成形した。架橋剤は、未架橋成形品の重量に対して3重量%となる量を添加した。この試験片に、出力5MeVの電子線加速機で、電子線50kGy照射して、架橋成形品を得た。

【0028】実施例2：照射線量を100kGyに変更した以外は、実施例1と同様にして、架橋成形品を得た。

【0029】比較例1：架橋剤を添加しなかった以外は実施例1と同様にして、成形品を得た。比較例1の成形品は、架橋剤を含有していないので、未架橋成形品である。

【0030】比較例2：非晶性ポリアミドに代えて、結晶タイプのポリアミドであるダイセル・ヒュルス社の「ダイアミド」（ナイロン12の商品名で、融点178℃）を用い、成形機の設定温度を180～220℃とした。その他は実施例1と同様にして、架橋成形品を得た。

【0031】比較例3：架橋剤を添加しなかった以外は比較例2と同様にして、成形品を得た。比較例3と同様に、比較例1の成形品も未架橋成形品であると考えられる。

【0032】〔評価〕

① 耐熱性

実施例1、比較例1～3の耐熱性成形品を220℃の油浴に10分間浸漬し、成形品の変化を調べた。結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

	ポリアミド	架橋剤	照射線量	耐熱性
実施例1	シーラーPA	3重量%	50kGy	軟化するが溶融せず
比較例1	シーラーPA	—	50kGy	溶融（約1分後）
比較例2	ナイロン12	3重量%	50kGy	溶融（約2分後）
比較例3	ナイロン12	—	50kGy	溶融（約1分後）

【0034】表1からわかるように、ポリアミドの未架橋成形品は、いずれも1分後に溶融しはじめた（比較例1、3）。また、架橋成形品であっても結晶性ポリアミドを用いた比較例2は、溶融までの時間が2分間であり、架橋していないものよりは若干長持ちしたが、耐熱性としては不十分であった。

【0035】一方、実施例1は、比較例2と同様に架橋したものであるが、軟化するだけで溶融せず、優れた耐熱性が付与されていることがわかる。

【0036】② 耐燃性

実施例1、2及び比較例1～3の試験片について、JIS K6911の5.24.2B法に準じて耐燃性を試験した。すなわち、図1に示すような垂直燃焼試験装置を用いて、クランプで長さ方向を鉛直に保持した試験片の下端中央部を接炎し、着火するまでの時間及び燃焼時間を測定した。結果を表2に示す。

【0037】

【表2】

	ポリアミド	架橋剤 (重量%)	照射線量 (kGy)	耐 燃 性	
				着火時間	燃焼時間
実施例 1	シーラーPA	3	50	約 7 秒で着火 炎小	10 秒以内に 炎消滅
実施例 2	シーラーPA	3	100	約 10 秒で着火 炎小	10 秒以内に 炎消滅
比較例 1	シーラーPA	0	50	約 5 秒で着火 炎大	10 秒以内に 炎消滅
比較例 2	ナイロン12	3	50	5 秒以内で着火 炎大	30 秒以上 燃焼
比較例 3	ナイロン12	0	50	5 秒以内で着火 炎大	30 秒以上 燃焼

【0038】表2から、結晶性ポリアミドを用いた場合、架橋の有無にも拘わらず、接炎早期に着火し、着火後燃焼が継続していた（比較例2、3）。つまり、結晶性ポリアミドでは、架橋によりある程度耐熱性は向上しても耐燃性までは向上できないことがわかる。一方、非晶性ポリアミドを用いた場合には、架橋の有無に拘わらず、着火しても炎が10秒以内に消滅し、結晶性ポリアミドよりも燃焼しにくいことがわかる（比較例1、実施例1、2）。

【0039】また、比較例1、実施例1、実施例2の順で、着火までの時間が長くなっている。このことから、

	ポリアミド	架橋剤	照射線量(kGy)	吸熱量(J/g)
実施例 2	シーラーPA	3 重量%	100	-363
比較例 1	シーラーPA	—	50	-588

【0042】表3から、架橋度が大きい実施例2の方が分解吸熱量が少なく、熱分解がしにくいことがわかる。つまり、未架橋成形品である比較例1は、500℃までに吸熱して分解するのに対し、架橋成形品である本発明実施例では、分解しにくいために吸熱量が少なかったと考えられる。

【0043】④ 相対粘度

比較例1、実施例1、2の成形品について、JIS K 6810の4.4.1に準じて相対粘度を測定した。すなわち、濃硫酸で各試料を完全に溶解して試料溶液を調

非晶性ポリアミドを用いた場合において、架橋密度が高くなるほど、着火しにくいこと、つまり耐燃性に優れていることがわかる。

【0040】⑤ 熱分解性

比較例1及び実施例2の試験片について、差動走査熱量計を用いて、10℃/分の速度で、500℃まで昇温させたときに生ずる試料の熱的变化を調べた。結果を表3に示す。

【0041】

【表3】

製し、この試料溶液15mlを粘度計にとって、25.0±0.1℃で、粘度計の上部時刻線から下部時刻線の間を流下する時間(sec)を測定した。試料溶液の流下時間(T)を溶媒硫酸の流下時間(Ts)で除した値(T/Ts)が相対粘度となる。相対粘度が大きい程、見かけの分子量が大きい、すなわち架橋密度が高くなっていると考えられる。測定結果を表4に示す。

【0044】

【表4】

	ポリアミド	架橋剤 (重量%)	照射線量 (kGy)	平均流下時間 (sec)	相対粘度	粘度増大率
溶媒(硫酸)	—	—	—	584.6	—	—
比較例 1	シーラーPA	0	0	1236.0	2.11	1
実施例 1	シーラーPA	3	50	1470.2	2.51	1.19
実施例 2	シーラーPA	3	100	2061.3	3.53	1.67

【0045】表4から、相対粘度は、比較例1、実施例1、実施例2の順で大きくなった。つまり、架橋剤を含有した成形品（実施例）は架橋されていることが確認できる。そして、電子線照射量が多い方（実施例2）が、相対粘度が大きく、架橋が進んでいると考えられる。

【0046】

【発明の効果】本発明の非晶性ポリアミドの架橋成形品は、ポリアミドの非晶性に基づいて、架橋密度が高く均一であると考えられるので、高温連続使用に耐えられるような優れた耐熱性、耐燃性、耐熱分解性を有する。

【0047】また、本発明の製造方法によれば、非晶性ポリアミドが本来有する成形性を利用できるので、複雑

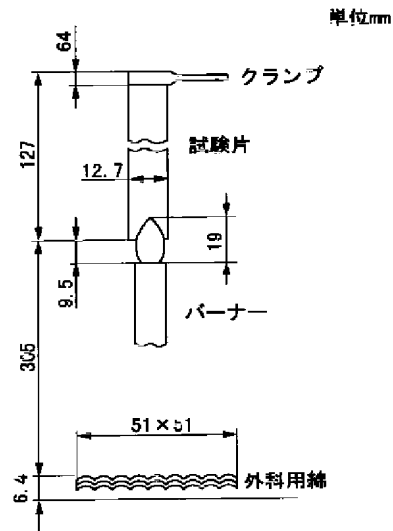
形状、薄肉、あるいは大型の未架橋成形品を先ず成形し、その後、耐熱性を付与することができる。従って、耐熱性、耐燃性、熱分解性等の諸物性に優れた複雑形状、薄肉、あるいは大型の架橋成形品を容易に製造する

ことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】耐燃性試験を説明するための図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 L 77:00

識別記号

F I